

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EPO4/8964



REC'D 11 OCT 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**Aktenzeichen:** 103 39 790.6**Anmeldetag:** 28. August 2003**Anmelder/Inhaber:** Umicore AG & Co KG,  
63457 Hanau/DE**Bezeichnung:** Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe, Verfahren  
zu deren Herstellung und deren Verwendung**IPC:** C 07 F, B 01 J**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.****München, den 22. Juli 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag**

Letang

Best Available Copy

Neue deutsche Patentanmeldung  
Umicore AG & Co. KG  
U.Z. G5466 DE

## **Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in katalytischen Reaktionen und zur Herstellung von Heterogenkatalysatoren.

Mehr als 80 % der industriell produzierten Chemikalien werden unter Zuhilfenahme von katalytischen Prozessen hergestellt. Katalytische Prozesse sind im Allgemeinen ökonomischer und umweltfreundlicher als entsprechende stöchiometrische organische Reaktionen.

In homogenkatalytischen Prozessen unter Verwendung von Metallverbindungen als homogene Katalysatoren erfordert das breite Anwendungsspektrum der Katalysatoren eine große Bandbreite an möglichen Ligandensystemen. So ist für das Erreichen von hohen Ausbeuten und Selektivitäten bei homogenkatalytischen Prozessen eine optimale Auswahl aus vielfältigen Ligandensystemen zu treffen, was im Gegenzug auch den Bedarf an universell verwendbaren Precursormetallverbindungen erhöht. Somit wird die Notwendigkeit zur ständigen Verbesserung der Katalysatorsysteme und deren Herstellungsverfahren deutlich.

Der überwiegende Teil der im Stand der Technik beschriebenen homogenkatalytischen Prozesse und Reaktionen befasst sich mit symmetrischen und asymmetrischen Hydrierreaktionen ungesättigter C-C-, C-O-, C-S- und C-N-Bindungen. Precursormetallverbindungen für derartige Reaktionen, die von hohem industriellem Interesse sind, werden beispielsweise mit monomeren und polymeren Ruthenium(II)-Komplexen oder ein- bzw. zweikernigen Rhodium(I)-Olefin-Komplexen bereitgestellt.

Rhodium(I)-Olefin-Komplexe finden beispielsweise als Katalysatoren eine breite Anwendung in symmetrischen und asymmetrischen Hydrierreaktionen, in Hydroformylierungen, Hydrosilylierungen und Kupplungsreaktionen. Zahlreiche Rhodium(I)-Olefin-Komplexe sind im Fachgebiet bekannt, wie z.B. beschrieben in Houben-Weyl „Methoden der organischen Chemie“ (4. Aufl., Bd. XIII/9b, „Metallorganische Verbindungen“). Allen diesen bekannten Komplexen ist gemein, dass sie olefinische Einheiten aufweisen, welche an das Rhodium koordinieren und das Metall in seiner jeweiligen Oxidationsstufe stabilisieren.

Typische Olefine, die in solchen Komplexen zu finden sind, sind beispielsweise 1,5-Cyclooctadien (COD), 1,3-Cyclooctadien, Norbornadien (NBD), Cyclooctatrien, Butadien, verschiedene alkylierte und/oder substituierte Butadienderivate und Ethylen. Eines der am häufigsten verwendeten Diene ist das 1,5-Cyclooctadien (COD).

Da in den obengenannten Komplexen das Rhodium stets die formale Oxidationsstufe +1 besitzt, sind zwingenderweise stets anionische Gegenionen anwesend. Bei diesen Anionen ist zu unterscheiden zwischen solchen, die am Rhodium koordinierend zugegen sind, wie beispielsweise Halogenide, Silyl- oder Alkoxyanionen, Acetate oder Sulfonate, und solchen, die nichtkoordinierend vorliegen, wie beispielsweise  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  und andere Boratderivate, sowie verschiedene Sulfonate, Nitrate und Perchlorate.

Neben rein olefinisch koordinierten Komplexen, d.h. Komplexen, in denen lediglich Olefine oder das Gegenion am Rhodium koordinieren, sind auch gemischte Komplexe bekannt, in denen neben dem Olefin noch weitere Liganden am Rhodium koordinieren. Hierbei kann es sich beispielsweise um Phosphin- oder Phosphit-Liganden, Amine, Arsane oder koordinierende organische Solventien handeln.

Im Stand der Technik sind verschiedene gemischte Komplexe dieser Art beschrieben worden, z.B. mit Methanol, Ethanol, Aceton oder Acetonitril als organische Solventien, die neben einem Dien, wobei es sich meistens um COD oder NBD handelt, oder einem Phosphin am Rhodium weiterhin zweifach koordiniert sind (siehe z.B. Osborn et al., Angew. Chemie 99 (1987) 1208-1209). Derartige, im Stand der Technik beschriebene Komplexe entsprechen

einer Zusammensetzung gemäß einer der allgemeinen Formeln  $[\text{Rh}(\text{Dien})\text{L}_2]\text{X}$  oder  $[\text{Rh}(\text{chiraler Phosphinligand})(\text{L})_2]\text{X}$ , wobei Dien die Bedeutung 1,5-Cyclooctadien (COD) oder Norbornadien (NBD) hat, L für Aceton, Acetonitril, Methanol oder Ethanol steht und X ein Anion darstellt, welches ausgewählt ist aus  $\text{BF}_4^-$  oder  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ .

Die im Stand der Technik beschriebenen Verbindungen sind zum Teil als Intermediate, d.h. *in situ*-Präparationen (wie z.B. bei Schrock et. al, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 2397-2407 für L = Methanol oder Aceton) oder als Vorstufen (Precursor) zu Katalysatoren in Hydrierreaktionen postuliert oder mittels NMR-Spektroskopie in Lösung identifiziert worden. Eine Isolierung und separate Charakterisierung dieser Komplexe ist wegen ihrer vermeintlich geringen Stabilität im Falle von z.B. L = Aceton bisher nicht gelungen.

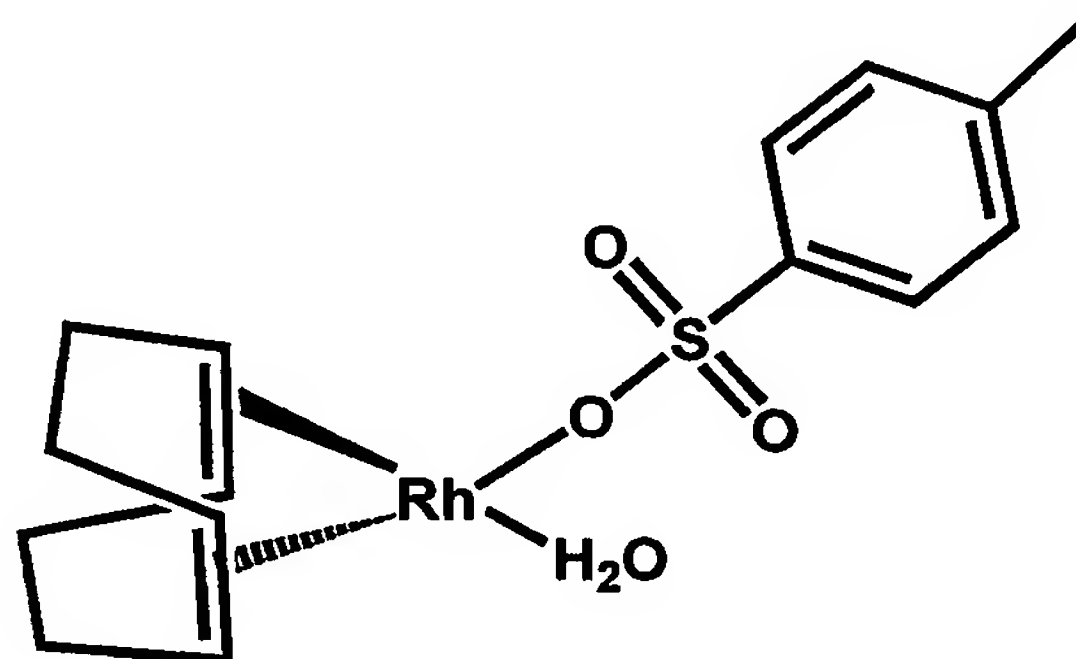
Bergbreiter et al. (Tetrahedron Letters (1997), 38 (21), 3703-3706 und Chemical Industries (Dekker) (1998), 75 (Catalysis of Organic Reactions), 403-414) beschreiben die Verwendung von  $[\text{Rh}(\text{COD})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ . Jedoch bleibt die Struktur sowie das Herstellungsverfahren der Verbindung undefiniert und ist aus dem Stand der Technik auch nicht ersichtlich.

Harry et al. (Inorganica Chimica Acta 97 (1985) 143-150) offenbaren die Präparation und Verwendung von  $[\text{Rh}(\text{COD})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ . Die Struktur der beschriebenen Verbindung bleibt ungeklärt. Die gewonnenen analytischen Daten stimmen nicht mit der wie oben vorgeschlagenen Struktur überein. Eine Isolierung eines Komplexes der Formel  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{L})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$  mit L = koordinierendes Lösungsmittel als Feststoff wird nicht beschrieben, die Verbindungen werden lediglich in Lösung postuliert.

Kölle et al. beschreiben in Chem. Ber. 128 (1995) 911-917 die Herstellung verschiedener Olefin-Aqua-Komplexe des Rhodium(I). Im Speziellen wird die Herstellung, Isolierung und Verwendung von  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{H}_2\text{O})(\text{p-Toluolsulfonat})]$  offenbart. Ferner beschreiben Kölle et al. die *in-situ*-Herstellung einer Reihe von Komplexen der allgemeinen Formel  $[\text{Rh}(\text{Dien})\text{L}_2]\text{X}$ , wobei Dien die Bedeutung 1,5-Cyclooctadien (COD) oder Norbornadien (NBD) hat, L für Aceton oder Wasser steht und X ein Anion darstellt, welches ausgewählt ist aus  $\text{p-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$  (Tosylat,  $\text{OTs}^-$ ),  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  oder  $\text{BF}_4^-$ . Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt unter Einsatz fester Silbersalze und in nicht näher beschriebenen

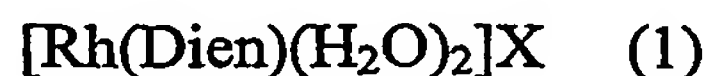
Lösungsmittelgemischen aus Wasser und Ethanol. Die genannten Verbindungen sind zum Teil als Intermediate bzw., gestützt auf NMR-spektroskopische Untersuchungen, lediglich in Lösung postuliert worden. Dagegen konnte ein experimenteller Nachweis der Bis-Aqua-Komplexe nicht erfolgreich durchgeführt werden. Es gelang lediglich, entsprechende Komplexe mit Monoolefinen, wie z.B. Ethylen, oder offenkettigen 1,3-Dienen, wie z.B. Isopren, darzustellen.

Gemäß Kölle et al. misslingen Isolierungsversuche eines Komplexes der Formel  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}$  und führten, im Falle von  $\text{OTs}^-$  als Anion X, zum Erhalt des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{H}_2\text{O})\text{OTs}]$ , d.h. eines Mono-Aqua-Komplexes. Die Struktur dieses Komplexes konnte mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden, die ermittelte Struktur ist in der folgenden Abbildung dargestellt:



Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe bereitzustellen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexen, wobei das Verfahren die Umsetzung von Rhodium(I)-Olefinverbindungen mit Silbersalzen in einem wässrigen Lösungsmittelgemisch umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass das Silbersalz dem Reaktionsgemisch nicht als Feststoff zugegeben wird, sondern in Lösung hergestellt und zugegeben wird. Weiterhin betrifft die Erfindung die Bereitstellung von Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexen der allgemeinen Formel (1):



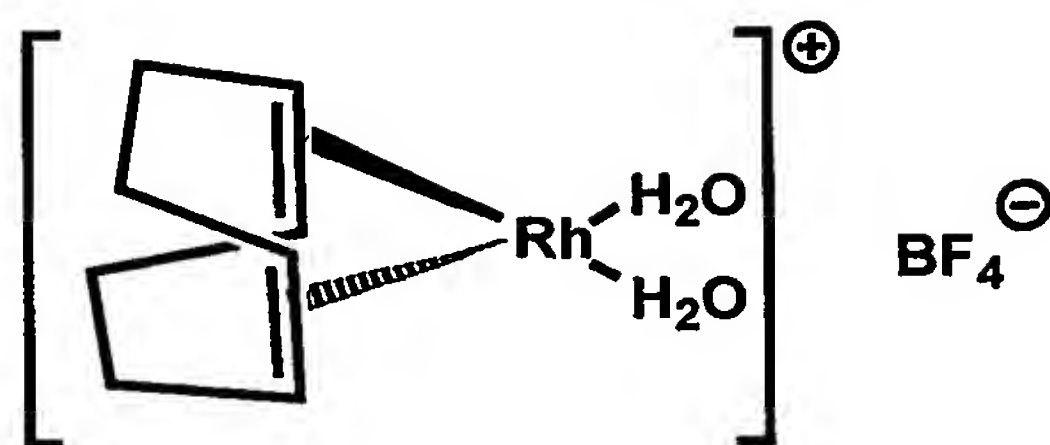


wobei Dien für ein cyclisches Dien steht und X ein nichtkoordinierendes Anion darstellt. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe in katalytischen Reaktionen.

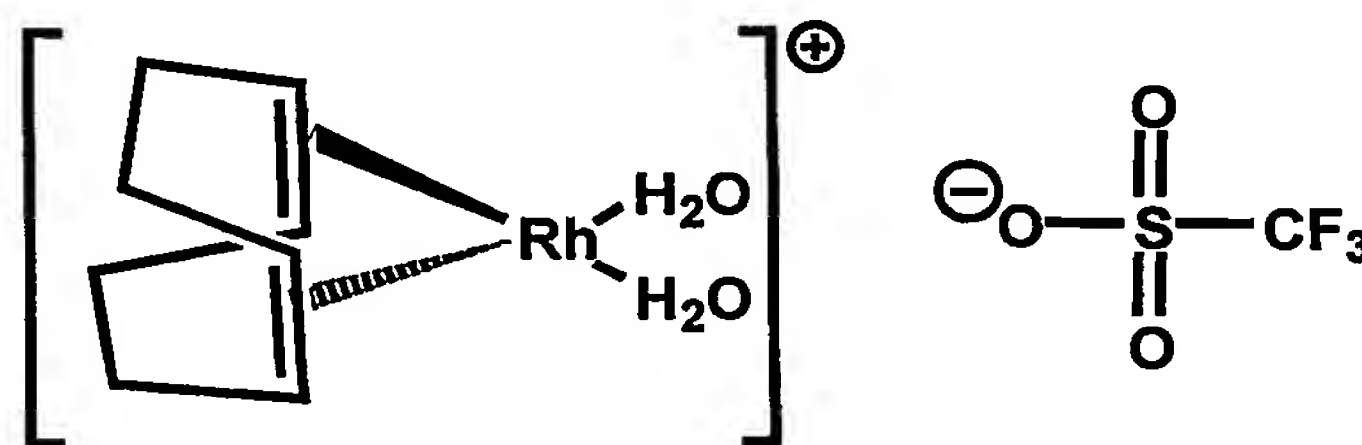
Als cyclisches Dien in der allgemeinen Formel (1) kann jedes cyclische Dien eingesetzt werden, welches in der Lage ist, in Komplexverbindungen an ein zentrales Metallatom zu koordinieren. Erfindungsgemäß können als cyclische Diene beispielsweise ringförmige Kohlenwasserstoffe zum Einsatz kommen, welche 5 bis 12 Kohlenstoffatome sowie zwei C-C-Doppelbindungen im Ring aufweisen. Vorzugsweise handelt es sich gemäß der Erfindung um cyclische Diene, in denen die zwei C-C-Doppelbindungen nicht konjugiert sind. Als Beispiele für erfindungsgemäße cyclische Diene können 1,4-Cyclohexadien, 1,4-Cycloheptadien, 1,5-Cyclooctadien (COD), Norbornadien (NBD) und verschiedene Camphenderivate genannt werden. Besonders bevorzugte cyclische Diene im Sinne der Erfindung sind 1,5-Cyclooctadien (COD) und Norbornadien (NBD). Besonders bevorzugt ist 1,5-Cyclooctadien (COD).

Der Rest X in Formel (1) stellt ein nichtkoordinierendes Anion dar. Gemäß der Erfindung kann X jedes Anion bedeuten, welches auf dem Fachgebiet dafür bekannt ist, in Metallkomplexverbindungen, insbesondere in Rhodiumverbindungen, besonders bevorzugt Rhodium(I)-Verbindungen, in nichtkoordinierender Weise vorzuliegen. Als Beispiele für nichtkoordinierende Anionen gemäß der vorliegenden Erfindung können  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  und  $\text{ClO}_4^-$  genannt werden. Besonders bevorzugt sind Tetrafluoroborat ( $\text{BF}_4^-$ ) und Trifluoromethylsulfonat (Triflat,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ).

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat das Dien in Formel (1) die Bedeutung 1,5-Cyclooctadien (COD), und bei dem Anion handelt es sich um  $\text{BF}_4^-$ . Dieser Komplex der Formel  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$  trägt die Bezeichnung 1,5-Cyclooctadien-bis-Aqua-Rhodium(I)-Tetrafluoroborat und weist die untenstehende Struktur auf:



In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat das Dien in Formel (1) die Bedeutung 1,5-Cyclooctadien (COD), und bei dem Anion handelt es sich um  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . Dieser Komplex der Formel  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$  trägt die Bezeichnung 1,5-Cyclooctadien-Bis-Aqua-Rhodium(I)-Trifluoromethylsulfonat bzw. -Triflat und weist die untenstehende Struktur auf:



Die beschriebenen erfindungsgemäßen Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe können sowohl in Lösung oder Suspension in einem beliebigen Lösungsmittel, beispielsweise halogenhaltigen Lösungsmitteln, Wasser, Alkoholen und Ethern, bevorzugt als Lösung in Wasser, Alkoholen wie Methanol oder Ethanol, Ethern wie Tetrahydrofuran, Dioxan und Diethylether, oder Aceton oder in Gemischen davon, als auch als isolierte Substanzen bereitgestellt werden. Bevorzugterweise werden die Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe der vorliegenden Erfindung als Feststoffe bereitgestellt.

Zur Einführung anionischer Liganden in Metallkomplexverbindungen ist die Transmetallierungsreaktion eine auf dem Fachgebiet bekannte Methode. Ihr liegt das Prinzip zugrunde, dass eine Vorstufenverbindung, welche aus dem Kation der gewünschten Komplexverbindung und einem auszutauschenden Anion aufgebaut ist, mit einem geeigneten Metallsalz des in die Komplexverbindung einzuführenden Anions umgesetzt wird. Als besonders geeignete Metallsalze für die Einführung verschiedener Anionen in Metallkomplexverbindungen haben sich in der Vergangenheit Silbersalze besonders

bewährt, wobei in der Regel das geeignete Silbersalz dem Reaktionsgemisch als Feststoff zugesetzt wird.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe ist dadurch gekennzeichnet, dass das geeignete Silbersalz, welches als Transmetallierungsreagens dient, dem Reaktionsgemisch nicht als Feststoff zugegeben wird, sondern in Lösung hergestellt und zugegeben wird. Zur Herstellung einer Silbersalzlösung gemäß der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise in einem geeigneten Lösungsmittel eine Silber-haltige Ausgangsverbindung, besonders bevorzugt ein basisches Silbersalz wie Silberoxid ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), mit einer geeigneten Säure umgesetzt, um, unter Wasserabspaltung im Falle von  $\text{Ag}_2\text{O}$  als Ausgangsverbindung, eine Lösung des gewünschten Silbersalzes zu ergeben. Als geeignete Säure wird dabei die zu dem in die Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexverbindung einzuführenden, nichtkoordinierenden Anion korrespondierende Säure ausgewählt, z.B. Trifluormethansulfonsäure zur Herstellung einer Lösung von  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ .

Die Herstellung der Silbersalzlösung durch Umsetzung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit der entsprechenden Säure erfolgt vorzugsweise in einem wässrigen Medium. Ein wässriges Medium gemäß der Erfindung umfasst neben Wasser als alleiniges Lösungsmittel alle Lösungsmittelgemische, in denen Wasser die Hauptkomponente des Gemisches darstellt und mit einem oder mehreren mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln vermischt ist. Beispiele für solche mit Wasser mischbaren Lösungsmittel sind Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, und Aceton. Ferner kann ein erfindungsgemäßes wässriges Medium neben Wasser und einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel mindestens ein weiteres, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel enthalten, sofern das Lösungsmittelgemisch eine homogene Phase bildet. Beispiele für solche mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gemäß der Erfindung sind Diethylether und Methyl-tert.-butylether. Die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel zur Herstellung der erfindungsgemäßen Silbersalzlösung ist besonders bevorzugt.



Vorzugsweise wird die jeweilige Säure gegenüber dem Silberoxid zur Herstellung der Silbersalzlösung in einem Überschuss eingesetzt. Dieser Überschuss an Säure kann bis zu 0,5 Moläquivalente betragen, bevorzugterweise liegt er zwischen 0,01 bis 0,15 Moläquivalenten. Der jeweilig besonders bevorzugte Überschuss an Säure gegenüber dem Silberoxid kann im Einzelfall von der Art der eingesetzten Säure abhängen, insbesondere sollte sich das Silberoxid nach vollendeter Zugabe vollständig aufgelöst haben. Für die Herstellung einer  $\text{AgBF}_4$ -Lösung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Säure  $\text{HBF}_4$  besonders bevorzugt in einem Überschusses von etwa 0,03 Moläquivalenten gegenüber dem Silberoxid eingesetzt, für die Herstellung einer erfindungsgemäßen  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ -Lösung beträgt der besonders bevorzugte Überschuss an  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  etwa 0,07 Moläquivalente.

Als Rhodium(I)-Olefinverbindungen, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden können, kommen grundsätzlich alle Rhodium(I)-Olefinverbindungen in Betracht, die in einer Transmetallierungsreaktion mit der erfindungsgemäßen Silbersalz-Lösung unter Transmetallierung reagieren können, um die erfindungsgemäßen Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe zu bilden. Als bevorzugte Rhodium(I)-Olefinverbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung können Komplexe der allgemeinen Formel  $[\text{Rh}(\text{Dien})\text{Y}]_2$  eingesetzt werden, wobei Y für Cl, Br oder I steht und Dien die obenstehende Bedeutung hat. Als eine besonders bevorzugte Rhodium(I)-Olefinverbindung, welche als Ausgangsverbindung für die Transmetallierungsreaktion dienen kann, ist der dimere Rhodiumkomplex  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  zu nennen.

Als wässriges Lösungsmittelgemisch, in dem die Umsetzung der Rhodium(I)-Olefinverbindung mit dem Silbersalz gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt werden kann, kommen sämtliche Lösungsmittelgemische, die Wasser als einen Bestandteil umfassen, in Betracht. Als weitere Bestandteile eines erfindungsgemäßen Lösungsmittelgemisches können alle mit Wasser mischbaren Lösungsmittel dienen. Vorzugsweise umfasst das wässrige Lösungsmittelgemisch neben Wasser bis zu 10 Vol.-% mindestens eines alkoholischen Lösungsmittels. Als bevorzugte alkoholische Lösungsmittel können insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol gemäß der Erfindung eingesetzt werden.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Umsetzung der Rhodium(I)-Olefinverbindung mit dem geeigneten Silbersalz in dem wässrigen Lösungsmittelgemisch bevorzugterweise durch Zugabe der zuvor hergestellten Silbersalz-Lösung zu einer Lösung oder Suspension der Rhodium(I)-Olefinverbindung in einem erfindungsgemäßen wässrigen Lösungsmittelgemisch durchgeführt. Die Zugabe der Silbersalzlösung zu der Lösung oder Suspension der Rhodium(I)-Olefinverbindung in dem wässrigen Lösungsmittelgemisch kann dabei sowohl durch sofortige Zugabe der Gesamtmenge an Silbersalzlösung als auch durch langsames Zutropfen der Silbersalz-Lösung über einen längeren Zeitraum, beispielsweise bis zu einer Stunde, erfolgen.

Nach der Zugabe der Gesamtmenge an Silbersalz-Lösung wird das Reaktionsgemisch über einen geeigneten Zeitraum gerührt, wobei ein als Nebenprodukt der Transmetallierungsreaktion entstehendes Silbersalz als Feststoff ausfällt. Zur Isolierung des gewünschten Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexes wird anschließend der ausgefallene Feststoff abfiltriert und so oft wie nötig mit einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, gewaschen. Von dem erhaltenen Filtrat kann in auf dem Fachgebiet bekannter Weise das Lösungsmittel, beispielsweise durch Einrotieren mit einem Rotationsverdampfer, entfernt werden, um den gewünschten Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplex als Feststoff zu isolieren.

Sowohl bei der Herstellung der Silbersalzlösung als auch die Umsetzung mit der Rhodium(I)-Olefinverbindung sollte gemäß der vorliegenden Erfindung die Arbeitstemperatur so gewählt werden, dass sich die gebildeten Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe der vorliegenden Erfindung nicht zersetzen. Vorzugsweise sollte aus diesem Grund, solange sich die erfindungsgemäßen Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe in Lösung befinden, eine Temperatur von 40°C als Arbeitstemperatur nicht überschritten werden. Besonders bevorzugt werden die Umsetzungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe können in katalytischen Reaktionen, d.h. in der homogenen sowie in der heterogenen Katalyse verwendet werden. Insbesondere eignen sich die Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe der vorliegenden

Erfindung zur Verwendung in asymmetrischen und symmetrischen katalytischen Hydrierungen von Doppelbindungen, wie beispielsweise C-C-, C-O-, C-N- oder N-N-Doppelbindungen. Ein anderes Anwendungsgebiet sind katalytische Hydroformylierungsreaktionen und Hydrosilylierungen.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe als Precursor für andere katalytisch aktive Spezies eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe können dabei für zur Herstellung chiral unselektiver, diastereoselektiver oder enantioselektiver katalytisch aktiver Spezies verwendet werden. Zur Generierung solcher katalytisch aktiver Spezies können die erfindungsgemäßen Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe mit verschiedenartigen achiralen und chiralen Liganden, beispielsweise Triphenylphosphin, Ferrocenylphosphinen, Alkylphosphinen oder chiralen Phosphinliganden, unter Ligandenaustausch umgesetzt werden.

Ferner können die erfindungsgemäßen Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexe zur Herstellung von Heterogenkatalysatoren verwendet werden, wobei zu deren Herstellung alle auf dem Fachgebiet bekannten Verfahren zur Heterogenisierung löslicher Organometall-Komplexverbindungen in Betracht kommen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann ein erfindungsgemäßer Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplex als geträgerter bzw. immobilisierter Edelmetallkatalysator verwendet werden.

## Beispiele

### Beispiel 1: Herstellung von $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$

In einem Becherglas werden 4,63 g  $\text{HBF}_4$ aq-Lösung (ca. 50%ig, 26,36 mmol  $\text{HBF}_4$ , Überschuss gegenüber  $\text{Ag}_2\text{O}$ : 0,03 Moläquivalente) und 10 g destilliertes Wasser eingewogen. Auf einem Papierschiffchen werden ferner 2,96 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  (12,77 mmol) eingewogen. Das  $\text{Ag}_2\text{O}$  wird vorsichtig über das Papierschiffchen binnen einer Minute zur  $\text{HBF}_4$ aq-Lösung gegeben, woraufhin die Mischung turbulent gerührt wird. Es wird eine  $\text{AgBF}_4$ -Lösung erhalten.

In einem zweiten Becherglas werden 6,0 g  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (41 % Rh, 2,46 g Rh, 23,9 mmol) eingewogen und mit 10 g destilliertem Wasser und 0,3 g Ethanol (entsprechend ca. 1,5 Vol-% der resultierenden Gesamtlösung) unter Rühren (RCT Basic, Stufe 4-5) sieben Minuten lang suspendiert. Zu der erhaltenen Suspension gießt man die gesamte im ersten Schritt hergestellte  $\text{AgBF}_4$ -Lösung unter Rühren, woraufhin ein Niederschlag ausfällt. Die entstehende hellgelbe Suspension wird ca. 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert und noch zweimal mit ca. 5 ml destilliertem Wasser gewaschen. Die gewonnene Lösung wird schließlich im Vakuum bei 40°C einrotiert. Es werden 7,96 g des Titelprodukts isoliert (30,3 % Rh, 2,41 g Rh, 23,4 mmol, Ausbeute: 98 %, bezogen auf Rh).

Analytik:  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{BF}_4\text{Rh}$ ,  $M = 333.9233 \text{ g/mol}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.57 (s, 4 H), 5.46-5.57 (m, 8 H).

$^1\text{H-NMR}$  (d-Dioxan, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.73 (dt,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , 4 H), 2.50-2.53 (m, 4 H), 4.05 (m, 4 H).

$^1\text{H-NMR}$  (MeOD, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.72 (dt,  $J = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , 4 H), 2.51-2.54 (m, 4 H), 4.07 (m, 4 H).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3436 (vs), 2939 (m), 2876 (m), 2803 (m), 1639 (m), 1467 (w), 1429 (m), 1325 (w), 1299 (m), 1061 (vs), 958 (m), 794 (m), 521 (m).

Rh% (gemessen per ICP = Inductively Coupled Plasma): %Theor.: 30,82  
%Prakt. : 30,30

Elementaranalyse:

% C theor.	28,77
% C prakt.	28,56
% H theor.	4,83
% H prakt.	4,98

Die Struktur des Komplexes konnte durch Röntgenstrukturkristallanalyse bestätigt werden.

### Beispiel 2: Herstellung von $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$

In einem Becherglas werden 4,92 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  (21,26 mmol) und 10 g destilliertes Wasser eingewogen und vorsichtig mit 4,1 ml Trifluormethansulfonsäure (ca. 98%ig, 45,40 mmol, Überschuss gegenüber  $\text{Ag}_2\text{O}$ : 0,07 Moläquivalente) versetzt. Unter turbulentem Rühren werden weitere 10 g destilliertes Wasser zugegeben. Es wird eine  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ -Lösung erhalten.

In einem zweiten Becherglas werden 9,94 g  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (41 % Rh, 4,08 g Rh, 39,6 mmol) eingewogen und mit 10 g destilliertem Wasser, und 0,82 ml Ethanol (entsprechend ca. 0,5 Vol-% der resultierenden Gesamtlösung) und 12,7 ml Methanol (entsprechend ca. 9,5 Vol-% der resultierenden Gesamtlösung) unter Rühren (RCT Basic, Stufe 4-5) sieben Minuten lang suspendiert. Zu der erhaltenen Suspension wird die gesamte im ersten Schritt hergestellte  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ -Lösung unter Rühren innerhalb von 30 min. getropft, und die  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ -Lösung zweimal mit jeweils 5 g destilliertem Wasser nachgespült. Es fällt ein Niederschlag aus. Die entstehende hellgelbe Suspension wird ca. 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert und noch sechsmal mit ca. 5 ml destilliertem Wasser gewaschen. Die gewonnene Lösung wird schließlich im Vakuum bei 40°C einrotiert. Es werden 15,3 g des Titelprodukts als orangefarbener Feststoff isoliert (25,3 % Rh, 3,87 g Rh, 37,60 mmol, Ausbeute: 95 %, bezogen auf Rh).

Analytik:  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5\text{SF}_3\text{Rh}$ ,  $M = 396.1879 \text{ g/mol}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.25 (s, 4 H), 2.50-2.53 (m, 4 H), 4.09 (m, 4 H).

$^1\text{H}$ -NMR (d-Dioxan, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.66 (dt,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , 4 H), 2.45-2.47 (m, 4 H), 4.02 (m, 4 H).



$^1\text{H}$ -NMR (MeOD, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.63 (dt,  $J = 6.9$  Hz,  $J = 8.5$  Hz, 4 H), 2.38-2.40 (m, 4 H), 3.93 (m, 4 H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (MeOD, 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 31.57 (d, 4 C), 78.81 (d,  $J = 15.2$  Hz, 4 C), 121.61 (q,  $J = 318.5$  Hz).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3415 (vs), 2998 (s), 2924 (s), 2879 (s), 1646 (m), 1433 (w), 1254 (vs), 1178 (vs), 1032 (vs), 969 (m), 643 (s), 582 (m), 518 (m).

Rh% (gemessen per ICP = Inductively Coupled Plasma): %Theor.: 25,97  
%Prakt. : 25,30

Elementaranalyse:

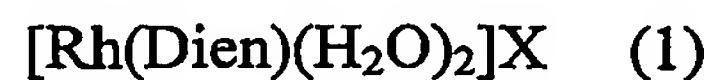
% C theor.	27,28
% C prakt.	26,95
% H theor.	4,07
% H prakt.	4,3
% S theor.	8,09
% S prakt.	8,33

Die Struktur des Komplexes konnte durch Röntgenstrukturkristallanalyse bestätigt werden.

Neue deutsche Patentanmeldung  
Umicore AG & Co. KG  
G5466 DE

## PATENTANSPRÜCHE

1. Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplex der allgemeinen Formel (1):



wobei Dien für ein cyclisches Dien steht und X ein nichtkoordinierendes Anion darstellt.

2. Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplex gemäß Anspruch 1, wobei Dien die Bedeutung 1,5-Cyclooctadien (COD) oder Norbornadien (NBD) hat.
3. Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplex gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei X ein nichtkoordinierendes Anion darstellt, welches ausgewählt ist aus  $\text{BF}_4^-$  oder  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ .
4. Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 mit der Bezeichnung 1,5-Cyclooctadien-Bis-Aqua-Rhodium(I)-Tetrafluoroborat.
5. Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 mit der Bezeichnung 1,5-Cyclooctadien-Bis-Aqua-Rhodium(I)-Trifluoromethylsulfonat.
6. Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Komplex als Feststoff vorliegt.

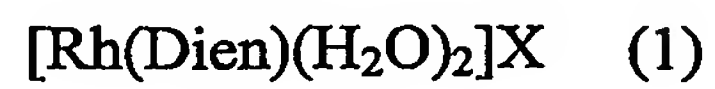
7. Verfahren zur Herstellung eines Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Verfahren die Umsetzung einer Rhodium(I)-Olefinverbindung mit Silbersalzen in einem wässrigen Lösungsmittelgemisch umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass das Silbersalz dem Reaktionsgemisch nicht als Feststoff zugegeben wird, sondern in Lösung hergestellt und zugegeben wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexes gemäß Anspruch 7, wobei die Herstellung des Silbersalzes in Lösung durch Umsetzung von Silberoxid ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) mit der dem nichtkoordinierenden Anion des Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexes korrespondierenden Säure erfolgt.
9. Verfahren zur Herstellung eines Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexes gemäß Anspruch 8, wobei die Säure gegenüber dem Silberoxid in einem Überschuss von bis zu 0,5 Moläquivalenten eingesetzt wird.
10. Verfahren zur Herstellung eines Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexes gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei die Herstellung des Silbersalzes in einem wässrigen Medium erfolgt.
11. Verfahren zur Herstellung eines Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexes gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei die Rhodium(I)-Olefinverbindung  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  ist.
12. Verfahren zur Herstellung eines Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexes gemäß einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei das wässrige Lösungsmittelgemisch neben Wasser bis zu 10 Vol.-% mindestens eines alkoholischen Lösungsmittels umfasst.
13. Verfahren zur Herstellung eines Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexes gemäß Anspruch 12, wobei das alkoholische Lösungsmittel ausgewählt ist aus Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol.

14. Verwendung eines Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 in katalytischen Reaktionen.
15. Verwendung eines Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplexes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Heterogenkatalysatoren.

Neue deutsche Patentanmeldung  
Umicore AG & Co. KG  
G5466 DE

## ZUSAMMENFASSUNG

Rhodium(I)-Dien-Bis-Aqua-Komplex der allgemeinen Formel (1):



wobei Dien für ein cyclisches Dien steht und X ein nichtkoordinierendes Anion darstellt, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**